



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10159552 A

(43) Date of publication of application: 16.06.98

(51) Int. Cl

F01N 3/28

F01N 3/02

(21) Application number: 09278976

(71) Applicant: JOHNSON MATTHEY PLC

(22) Date of filing: 13.10.97

(72) Inventor: ANTHONY JOHN JOSEPH

(30) Priority: 11.10.96 GB 96 9621215

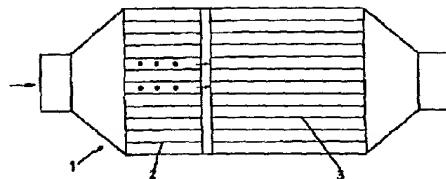
WILKINS  
NIGEL SIMON WILL  
TWIGG MARTYN VINCENT

## (54) EXHAUST GAS EMISSION CONTROL DEVICE

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce a delivery rate of soot shaped particle in exhaust gas from a diesel engine by providing with a first catalyst for oxygenating NO into NO<sub>2</sub> and a second catalyst for oxygenating at least hydrocarbon, CO, and volatile organic component, and carrying each catalyst to a honeycomb circulating monolith.

SOLUTION: In an exhaust gas emission control device for especially a light diesel engine, a first catalyst 2 which is effectively for oxygenating NO to NO<sub>2</sub>, and a second catalyst 3 which is effectively for oxygenating at least hydrocarbon, carbon monoxide, and volatile organic component, are arranged in a common casing in series. Each catalyst 2, 3 is carried on a honeycomb circulating monolith, and soot shaped particle collected by the second catalyst monolith is burnt in gas including NO<sub>2</sub> from the first catalyst 2. A material for suppressing collection of the soot shaped particle to a minimum level is used in the first catalyst monolith, platinum of 1.77 to 17.06g per 1 little is carried to the first catalyst 2, and the first catalyst, carrying has cell of 31cell/cm<sup>2</sup> and less.



COPYRIGHT: (C)1998,JPO

特開平10-159552

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51) Int. Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所	
F01N 3/28	301		F01N 3/28	301	G
3/02	301		3/02	301	E

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全6頁)

(21)出願番号	特願平9-278976	(71)出願人	590004718 ジョンソン マッセイ パブリック リミ ティド カンパニー イギリス国, ロンドン エスダブリュ1 5ビーキュー, トラファルガー スクエア , コックスバー ストリート 2-4
(22)出願日	平成9年(1997)10月13日	(72)発明者	アンソニー ジョン ジョセフ ウィルキンス イギリス国, エセックス シービー11 3 エイチダブリュ, サフロン ウォルデン, オードリー ロード 9
(31)優先権主張番号	9621215:4	(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(32)優先日	1996年10月11日		
(33)優先権主張国	イギリス (GB)		

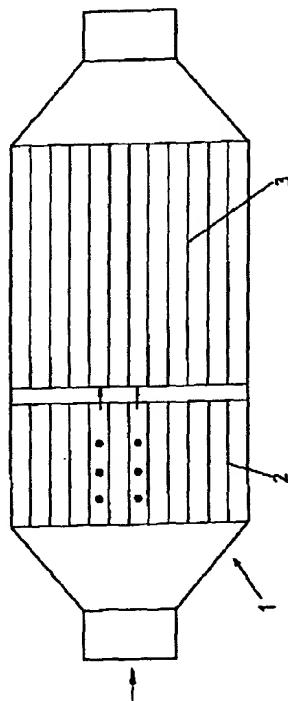
最終頁に続く

(54)【発明の名称】排ガス浄化装置

(57)【要約】

【課題】内燃機関の特にディーゼルエンジンから排出される排気ガスに含まれる煤状粒子の排出物を低減もしくは除去する排ガス浄化装置。

【解決手段】NOをNO<sub>x</sub>に酸化するのに有効な第1触媒、及び炭化水素、一酸化炭素、及び揮発性有機物成分を少なくとも酸化させるのに有効な第2触媒を含んでなる、炭素質煤状粒子を排出する内燃機関の排ガス浄化装置であって、各々の触媒はハニカム型の流通モノリス上に担持され、前記第2触媒モノリスの上又は中に捕獲された煤状粒子は、前記第1触媒からのNO<sub>x</sub>含有ガスの中で燃焼され、前記第1触媒の担体として使用されるモノリスは、煤状粒子の捕集を最少限度に抑えるものであることを特徴とする排ガス浄化装置。好ましくは、前記第1触媒は1リットルの触媒体積あたり1.77~7.06gの白金を含み、金属製のハニカムモノリス担体を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{NO}$  を  $\text{NO}_x$  に酸化するのに有効な第1触媒、及び炭化水素、一酸化炭素、及び揮発性有機物成分を少なくとも酸化させるのに有効な第2触媒を含んでなる、炭素質媒状粒子を排出する内燃機関の排ガス浄化装置であって、各々の触媒はハニカム型の流通モノリス上に担持され、前記第2触媒モノリスの上又は中に捕獲された媒状粒子は、前記第1触媒からの  $\text{NO}_x$  含有ガスの中で燃焼され、前記第1触媒の担体として使用されるモノリスは、媒状粒子の捕集を最少限度に抑えるものであることを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項2】 前記第1触媒が白金を割合に高い担持量で含む請求項1に記載の装置。

【請求項3】 前記第1触媒が1リットルの触媒体積あたり1.77~7.06gの白金を含む請求項2に記載の装置。

【請求項4】 前記第1触媒が金属製のハニカムモノリス担体を有する請求項1~3のいずれか1項に記載の装置。

【請求項5】 前記第1触媒担体が31セル/ $\text{cm}^2$  以下のセル数を有する請求項1~4のいずれか1項に記載の装置。

【請求項6】 前記第2触媒が、酸化触媒とリーン  $\text{NO}_x$  、三元触媒から選択された請求項1~5のいずれか1項に記載の装置。

【請求項7】 運転サイクルの少なくとも一部の間に炭素質媒状粒子を排出し、請求項1~6のいずれか1項に記載の排ガス浄化装置を備えたことを特徴とする内燃機関。

【請求項8】 請求項1~6のいずれか1項に記載の排ガス浄化装置を備えたことを特徴とする軽量ディーゼルエンジン。

【請求項9】 炭化水素、一酸化炭素、及び揮発性有機物成分を少なくとも酸化するのに有効な酸化触媒に排ガスを通すことによって炭素質媒状粒子を排出する内燃機関から排出される排ガスを浄化する方法であって、前記排ガスを、 $\text{NO}$  を  $\text{NO}_x$  に酸化させるのに有効な第1触媒に通し、次いで前記酸化触媒の上又は中に捕獲された媒状粒子を燃焼させるため、 $\text{NO}_x$  に富む排ガスを前記酸化触媒に通すことを特徴とする排ガス浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排ガス浄化に関するものであり、より詳しくは、内燃機関の特にディーゼル（圧縮着火）エンジンから排出される排ガスに含まれる媒状粒子の排出物を低減もしくは除去することに関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ディーゼルエンジンは、一般に、ガソリンを用いるスパーク着

火式エンジンよりもガス状汚染物質、即ち、炭化水素（ $\text{HC}$ ）、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）、及び揮発性有機物成分（ $\text{VOF}$ ）の発生が割合に少ないが、乗用者や軽量車に関するヨーロッパ共同体の現状の排ガス抑制規制を満たすように、排ガス装置の中に触媒を取り入れることが必要になってきた。このような触媒は、一般に、ガソリンエンジン車の酸化又は三元触媒として周知の金属又はセラミックのハニカム構造を基本にする。ディーゼルエンジンのある普通の運転の際に、特に市中のドライブのような低速で低温の運転条件において、触媒は炭素質物質又は媒状粒子で覆われることがある。このことは、触媒表面を覆うことによって触媒表面で通常生じる気相反応を妨げ、最悪の場合には、ハニカム構造の一部又は全部のチャンネルを閉塞させ、エンジン性能を損なう高い圧力損失をもたらすことがある。

【0003】 環境改善を目的とした大型ディーゼル（トラックやバス）の分野における媒状粒子の計画的なトラップとその後の燃焼は公知であり、本願では、連続再生トラップ（CRT）として現在実用化されているシステムを開示した本出願人の米国特許第4902487号を引用する。この特許は、媒状粒子を除去するためのフィルターを備え、 $\text{NO}_x$  を含むガスを用いて媒状粒子を燃焼させるシステムを教示している。このようなガスは、フィルターの上流に触媒を装置し、排ガス中に存在する窒素酸化物を  $\text{NO}_x$  まで酸化することによって得られる。大型ディーゼルは、割合に高い温度で排ガスを放出し、低硫黄分の燃料が使用される必要がある。

【0004】 本発明者は、連続再生トラップの技術的思想に変化を加えたものが、軽量ディーゼルの触媒上にやむを得ず捕獲された媒状粒子を処理するのに利用し得ることを新たに見出した。軽量ディーゼルは、大型ディーゼルよりも、特に低い負荷においてかなり低い温度で動作するが、このことは一般に触媒プロセスにとって不利である。また、次世代の直接注入ガソリンエンジンが、媒状粒子の発生条件を避けることによってそのエンジン操作に制約を受け得るのはその場合である。媒状粒子に対処できる排ガス制御システムが開発可能であれば、エンジンの操作範囲を拡張することができ、恐らくは特定の条件下で経済性を高めることも可能である。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及び作用効果】 本発明は、炭素質パティキュレートを排出する内燃機関、特にディーゼル、中でも軽量（light duty）ディーゼルエンジン用の排ガス浄化装置を提供するものであり、本装置は、 $\text{NO}$  を  $\text{NO}_x$  に酸化するのに有効な第1触媒と、炭化水素、 $\text{CO}$ 、揮発性有機物成分を少なくとも酸化するのに有効な第2触媒を備え、各々の触媒はハニカム式の流通性モノリスに担持され、その第2触媒モノリスの上又は中にトラップされた媒状粒子は、その第1触媒からの  $\text{NO}_x$  含有ガスの中で燃やされ、その第1触媒の担体とし

て使用されるモノリスは、煤パティキュレートの捕集を抑えるモノリスである。

【0006】好ましくは、第1触媒は、NOからNO<sub>2</sub>への酸化に対して高い活性を有するように処方され、適切には割合に高い担持量の白金触媒である。この触媒は1立方フィートあたり約50～約200gの白金（1リットルの触媒体積あたり1.77～7.06gの白金）を有することが望ましい。第1触媒に使用されるモノリス担体は、金属モノリスであることが好ましく、モノリス内に捕獲された煤状粒子を除去させるためにハニカムセルを曲げ及び／又は振動させ得ることが望ましい。このモノリスは、場合によりディーゼルエンジンの自然発生的な振動状態を利用し、そのような曲げ及び／又は振動を促進するように計画的に設計されることができる。

【0007】好ましくは、このモノリスは、特にガソリンエンジンの酸化又は三元触媒に使用されるモノリス、例えば、400セル／平方インチ（62セル／cm<sup>2</sup>）以上が望ましく、即ち、好ましくは600セル／平方インチ（93セル／cm<sup>2</sup>）にも及ぶモノリスよりもかなり開口している。このようなモノリスは、例えば100又は200セル／平方インチ（15.5又は31セル／cm<sup>2</sup>）でよい。望ましくは、第1触媒を通って流れるガスの空間速度は、パティキュレートがその中に堆積する機会を抑えるため、第2触媒それよりも高い。

【0008】第2触媒は、例えば400セル／平方インチ以上を有するモノリス上に普通に処方されたディーゼル触媒でよい。ディーゼルエンジン排ガスの発生した煤状粒子は、触媒転化器の観点からは望ましい高いセル密度のモノリスの使用を制約又は排除する。また、第2触媒は三元触媒のとりわけ「リーンNO<sub>x</sub>」型であることもがき、この場合、炭化水素、NO、揮発性有機物の酸化反応に加え、NO<sub>x</sub>からN<sub>2</sub>への還元も存在し、恐らくは、触媒成分上のNO<sub>x</sub>蓄積の間欠的メカニズム又は遙隔的触媒の連続的再生による。

【0009】第1及び／又は第2触媒は、水蒸気、硫黄、炭化水素及び／又はNO<sub>x</sub>を捕獲し、転化や使用に適切な触媒動作条件下でそれらを放出するトラップ構成部分（触媒の前方の別個なトラップ又は層状もしくは複合触媒構造のいずれでもよい）を取り入れができる。運転条件下の多数の成分を含み且つ変動するガス組成は、NOからNO<sub>2</sub>への全体的転化を与えずに、別な酸化された窒素酸化物が生成することがあることを理解すべきである。必要な反応は、このような元々のNO<sub>x</sub>又は酸化された窒素酸化物（説明の便宜上、本願では「NO<sub>x</sub>」と総称する。）が煤状粒子の燃焼に寄与することである。具体的な要件は、十分なNO<sub>x</sub>が生成され、煤状粒子の蓄積が問題の生じるレベルよりも低く抑えられることである。このためもあり、第1と第2の触媒は互いに接近して、場合により同じキャニスターの中に配置されることが好ましい。

【0010】一部のディーゼル燃料は高い硫黄分（例えば、500ppm以上）を有することを認識すべきであり、本発明者は、硫黄化合物の存在は白金触媒上でNO<sub>x</sub>が生成する反応を抑制し得ることを見出した。このため、低硫黄燃料を使用することが望ましいが、ガス及び／又は触媒温度が例えば低負荷条件下で一般に低い際に高い触媒又はガス温度を使用することにより、硫黄禁止作用がある程度軽減されることもできる。このことは、触媒をエンジンの近くに配置することによって達成することができる。必要により、触媒の少なくとも上流面を補助的に電気加熱する（所望により、適当なエネルギー源からの赤外線又は可視光で援助又は置換されてもよい）ことが、排ガス温度及び／又は触媒温度が最適値よりも低いときに、エンジン作動サイクルにおいてこれらの部分で煤状粒子が燃焼することを保証するように利用されることもできる。特定のその他の触媒の例えばゼオライトを基礎にした触媒は、硫黄化合物の妨害に対して白金を基礎とする触媒のようには敏感でなく、場合により使用することもできる。

【0011】本願で開示する本発明は、本発明の技術的思想から逸脱することなく当業者が変更を加えることもできよう。

#### 【0012】

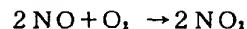
【発明の実施の形態】本発明の効果を確認する最初のテストは、1996年型アウディ2.5TDIで行われた。通常の酸化物薄め塗膜（washcoat）を帯びた200セル／平方インチの4インチ×4インチ金属ハニカム担体上の高い白金担持量（90g／立方フィート=3.18g／リットル）の第1触媒が、標準的触媒の上流に取り付けられた。煤状粒子の発生条件下での煤状粒子の蓄積が減少した。

【0013】次のテストは、実験室的ディーゼルエンジンの排ガス中に標準的なディーゼル触媒サンプルを3時間にわたって置いておくことで行った。目視検査でかなりの煤状粒子の堆積を示した。この煤状粒子が堆積した触媒の前方に白金を70g／立方フィート（2.47g／リットル）担持する200セル／平方インチ（31セル／cm<sup>2</sup>）の金属ハニカム担体を配置し、エンジンを再度運転した。さらに3時間経過した後、触媒を回収した。目視検査では、煤状粒子の堆積が部分的に消失していることを示した。

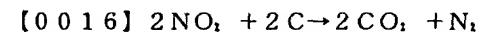
【0014】見た目の差異がそれ程顕著でない同様なテストを行ったが、煤状粒子の燃焼を示唆する重量減少があった。第2触媒の活性は、煤状粒子の堆積した触媒に比較して改良された。次に本発明を、添付の図面を参照しながら説明する。図1に関して、軽量ディーゼルエンジンの排ガス装置に装着する1個のキャニスター1が、第1触媒2を取り囲む。この第1触媒は200セル／平方インチ（62セル／cm<sup>2</sup>）の金属担体の触媒であり、アルミナ薄め塗膜と120g／立方フィート（4.24

g/リットル)の白金を担持する。第1触媒と第2触媒の間には1cmのギャップがあり、第2触媒3は400セル/平方インチ(124セル/cm<sup>2</sup>)の通常の市販のディーゼル酸化触媒である。第1触媒は第2触媒の半分の長さであり、このことと単位面積あたりのセル数が少ないことは、第1触媒の空間速度が第2触媒のそれよりもかなり大きいことを意味する。

【0015】運転中、ディーゼルエンジンから排出されたNOは、第1触媒によって次の式にしたがってNO<sub>x</sub>に転化される。



第2触媒により、NO<sub>x</sub>は、次の式によって第2触媒の表面又はセル中に捕獲された炭素質媒状粒子と反応する。



一連のテストを、SCATリアクター(模擬車活性テスト)の実験用リグによって行った。金属ハニカム触媒担体のサンプルを、アルミナ薄め塗膜で塗布し、7.0~15.0g/立方フィート(2.47~5.30g/リットル)の範囲で通常の含浸技術によりいろいろな白金量で担持した。この結果を図2に示しており、NO<sub>x</sub>に転化した全NO<sub>x</sub>の%を温度に対してプロットしている。一般に、白金担持量が多い程転化率は高いが、いろいろな担持量の間の差はそれ程劇的ではない。

【0017】SCATリアクターリグを再度使用し、2つの触媒サンプルにNO<sub>x</sub>含有合成排ガスを導いたときの効果をテストした。一方の触媒は調製したそのままであり、他方はディーゼル排ガス中で使用した触媒から切り出したコアであり、したがって媒状粒子が堆積していた。リアクター出口のCO<sub>2</sub>を双方のサンプルについてppm単位で測定し、触媒温度に対して図3にプロットし

た。媒状粒子の堆積した触媒はかなり多くのCO<sub>2</sub>を発生し、媒状粒子が燃焼していることが容易に分かる。

【0018】さらなるテストを、定置したボルボ(Volv o)ディーゼルエンジンを用いて行った。ディーゼル排ガスを2つの平行な流れに分け、サンプルの通常の酸化触媒と、120g/立方フィート(4.24g/リットル)の白金を担持した第1触媒を前方に設けた同じ触媒サンプルに通した。各流れの背圧を同等にし、媒状粒子が発生することが分っている条件下でエンジンを4時間

10 運転した。このエンジンに使用した燃料は500ppmの硫黄を含んだ。テストの前後で酸化触媒の重さを測定し、その結果を図4に示す。この結果は3回のテストの平均であり、硫黄分ゼロの燃料を用いてテストを繰り返した。ディーゼル燃料から硫黄を除去すると触媒上に堆積する媒状粒子の量は減少するが、第1触媒の効果は、硫黄含有燃料について少なくとも50重量%で媒状粒子の量を減らし、無硫黄燃料については一層大きな改良を示すことが分る。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明によるディーゼルエンジン用触媒装置の大要の図である。

【図2】いろいろな温度でのNO<sub>x</sub>生成を示すグラフである。

【図3】いろいろな温度でのCO<sub>2</sub>生成を示すグラフである。

【図4】第2触媒上に捕集された媒状粒子の重量を示すグラフである。

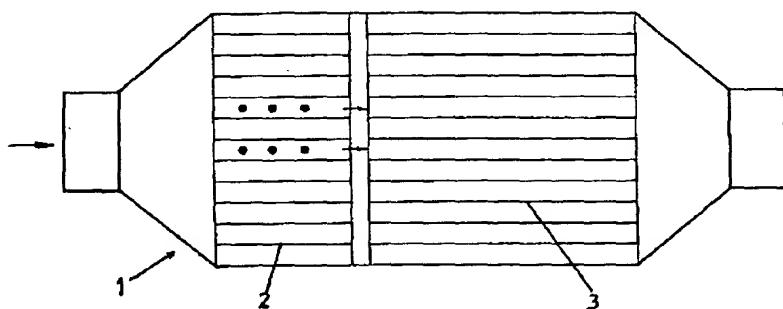
【符号の説明】

1…キャニスター

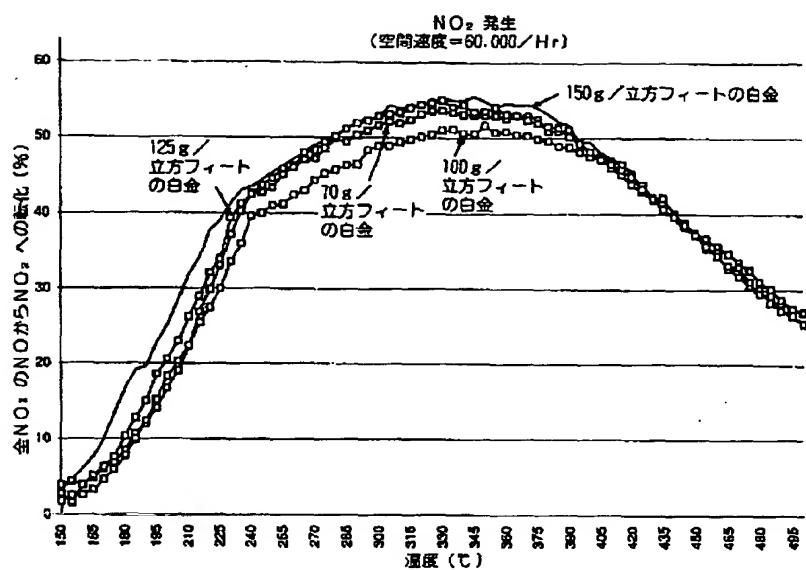
2…第1触媒

3…第2触媒

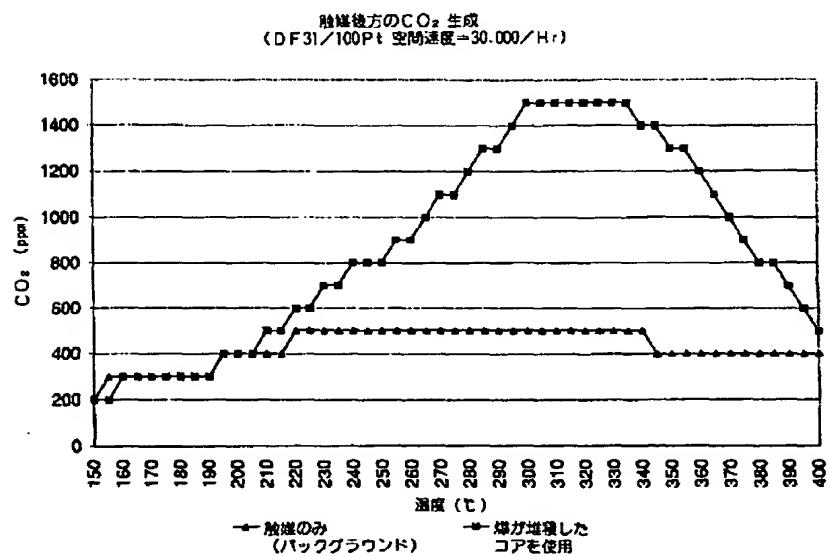
【図1】



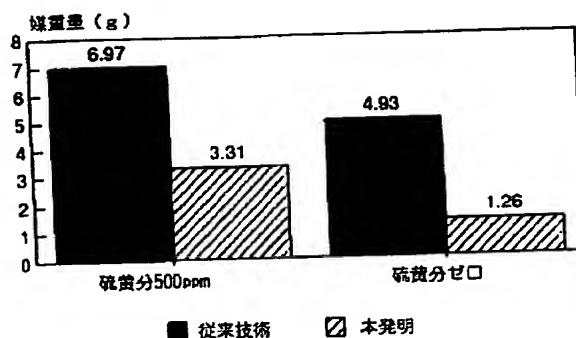
【図2】



【図3】



【図 4】



フロントページの続き

(72) 発明者 ニゲル サイモン ウィル  
 イギリス国, ケンブリッジ シービー 1  
 2 ピーエフ, アインスウォース ストリー  
 ト 7

(72) 発明者 マーティン ヴィンセント トゥウイグ  
 イギリス国, ケンブリッジ シービー 3  
 8 ピーキュー, サクストン, アーマイン  
 ストリート 108